

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006542

International filing date: 28 March 2005 (28.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-127601  
Filing date: 23 April 2004 (23.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 4 月 2 3 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 2 7 6 0 1

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 4 - 1 2 7 6 0 1  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): トヨタ自動車株式会社

2 0 0 5 年 4 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	PA14G791
【提出日】	平成16年 4月 23日
【あて先】	特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】	H01M 8/02 H01M 8/10
【発明者】	
【住所又は居所】	愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
【氏名】	伊藤 直樹
【特許出願人】	
【識別番号】	000003207
【氏名又は名称】	トヨタ自動車株式会社
【代理人】	
【識別番号】	110000028
【氏名又は名称】	特許業務法人 明成国際特許事務所
【代表者】	下出 隆史
【電話番号】	052-218-5061
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	133917
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	0105457

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

燃料電池用電解質層であって、  
電気化学反応に供されるガスを透過させる緻密な基材と、  
前記基材上に形成されると共に細孔を有する多孔質層と、  
前記細孔内に担持された無機質の電解質と  
を備える燃料電池用電解質層。

【請求項 2】

請求項 1 記載の燃料電池用電解質層であって、  
前記基材は水素透過性を有し、  
前記電解質はプロトン伝導性を有する  
燃料電池用電解質層。

【請求項 3】

請求項 2 記載の燃料電池用電解質層であって、  
前記電解質は固体酸である  
燃料電池用電解質層。

【請求項 4】

請求項 2 記載の燃料電池用電解質層であって、  
前記電解質は液状の酸である  
燃料電池用電解質層。

【請求項 5】

燃料電池であって、  
請求項 1 ないし 4 いずれか記載の燃料電池用電解質層と、  
前記多孔質層に隣接して、前記基材と対向する側に配設された電極と  
を備える燃料電池。

【請求項 6】

燃料電池用電解質層の製造方法であって、  
(a) 電気化学反応に供されるガスを透過させる緻密な基材を用意する工程と、  
(b) 前記基材上に、細孔を有する多孔質層を形成する工程と、  
(c) 前記細孔内に、無機質の電解質を担持させる工程と  
を備える燃料電池用電解質層の製造方法。

【請求項 7】

請求項 6 記載の燃料電池用電解質層の製造方法であって、  
前記基材は水素透過性を有し、  
前記電解質はプロトン伝導性を有する  
燃料電池用電解質層の製造方法。

【請求項 8】

請求項 7 記載の燃料電池用電解質層の製造方法であって、  
前記電解質は固体酸であり、  
前記 (c) 工程は、  
(c-1) 前記多孔質層が有する前記細孔内に、前記固体酸の溶液を導入する工程と、  
(c-2) 前記溶液を細孔内に導入した前記多孔質体を乾燥させる工程と  
を備える燃料電池用電解質層の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用電解質層、燃料電池、および燃料電池用電解質層の製造方法

【技術分野】

【0001】

この発明は、燃料電池用電解質層、燃料電池、および燃料電池用電解質層の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、多孔質担体の細孔内に電解質を担持させた電解質層を有する燃料電池が知られている。例えば、特許文献1には、シリカゲルの細孔内に電解質を担持させた電解質層が開示されている。

【0003】

【特許文献1】 特開2004-2114号公報

【特許文献2】 特開平10-294117号公報

【特許文献3】 特開平5-299105号公報

【非特許文献1】 大友順一郎、高橋宏：平成14年度公募固体高分子形燃料電池要素技術開発等事業「次世代燃料電池の技術開発」報告会要旨集、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構、p11-12、平成15年12月24日

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

このように多孔質担体の細孔内に電解質を担持させて電解質層を形成する場合には、電解質層におけるガス不透過性を確保する（燃料ガスと酸化ガスとのクロスリークを防止する）ために、電解質層の厚みを十分に確保する必要があった。しかしながら、燃料電池では、電解質層の厚みを増すほど、電解質層の抵抗が増大して電池性能が低下するという問題を生じる。そのため、電解質層のガス不透過性を確保しつつ、電解質層を薄型化して、電池性能を向上させる技術が望まれていた。

【0005】

本発明は、上述した従来の課題を解決するためになされたものであり、多孔質担体の細孔内に電解質を担持させた電解質層を有する燃料電池において、電解質層のガス不透過性を確保しつつ、電解質層の薄型化を図ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するために、本発明は、燃料電池用電解質層であって、電気化学反応に供されるガスを透過させる緻密な基材と、前記基材上に形成されると共に細孔を有する多孔質層と、前記細孔内に担持された無機質の電解質とを備えることを要旨とする。

【0007】

また、本発明の燃料電池用電解質層の製造方法は、

- (a) 電気化学反応に供されるガスを透過させる緻密な基材を用意する工程と、
  - (b) 前記基材上に、細孔を有する多孔質層を形成する工程と、
  - (c) 前記細孔内に、無機質の電解質を担持させる工程と
- を備えることを要旨とする。

【0008】

以上のように構成された本発明の燃料電池用電解質層、あるいは本発明の燃料電池用電解質層の製造方法により製造された電解質層によれば、細孔内に電解質を担持する多孔質層が、緻密な基材上に設けられているため、電解質層を介したガスのクロスリークを抑えつつ、電解質から成る層を薄型化し、電解質層の抵抗を低減することができる。これにより、燃料電池の性能を向上させることができる。

#### 【０００９】

本発明の燃料電池用電解質層、あるいは本発明の燃料電池用電解質層の製造方法において、

前記基材は水素透過性を有し、

前記電解質はプロトン伝導性を有することとしても良い。

#### 【００１０】

このような構成とすれば、水素透過性を有する基材によって燃料ガスと酸化ガスのクロスリークを防止しつつ、プロトン伝導性を有する電解質から成る層を薄型化することができる。

#### 【００１１】

上記した本発明の燃料電池用電解質層において、前記電解質を固体酸とすれば、固体酸から成る電解質の層を薄型化することができる。あるいは、前記電解質を液状の酸とすれば、液体の酸から成る電解質の層を薄型化することができる。

#### 【００１２】

本発明の燃料電池用電解質層の製造方法において、

前記電解質は固体酸であり、

前記（ｃ）工程は、

（ｃ－１）前記多孔質層が有する前記細孔内に、前記固体酸の溶液を導入する工程と、

（ｃ－２）前記溶液を細孔内に導入した前記多孔質体を乾燥させる工程と

を備えることとしても良い。

#### 【００１３】

このような構成とすることで、燃料電池の運転条件下では固体である固体酸を、多孔質層の細孔内に容易に担持させることができる。

#### 【００１４】

本発明は、上記以外の種々の形態で実現可能であり、例えば、燃料電池用電解質膜を有する燃料電池などの形態で実現することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

#### 【００１５】

次に、本発明の実施の形態を実施例に基づいて以下の順序で説明する。

A．燃料電池の構成：

B．製造方法：

C．第２実施例：

D．第３実施例：

E．変形例：

#### 【００１６】

A．燃料電池の構成：

図１は、本発明の好適な一実施例である燃料電池を構成する単セル２０の構成の概略を表わす断面模式図である。単セル２０は、電解質層２１と、電解質層２１を両側から挟持してサンドイッチ構造を形成するガス拡散電極２２、２３と、このサンドイッチ構造をさらに両側から挟持するガスセパレータ２４、２５とを備えている。ガスセパレータ２４とガス拡散電極２２との間には、水素を含有する燃料ガスが通過する単セル内燃料ガス流路３０が形成されている。また、ガスセパレータ２５とガス拡散電極２３との間には、酸素を含有する酸化ガスが通過する単セル内酸化ガス流路３２が形成されている。図１では単セル２０を示したが、実際の本実施例の燃料電池は、図１の単セル２０を複数積層したスタック構造を有している。なお、図示は省略しているが、スタック構造の内部温度を調節するために、各単セル間に、あるいは所定数の単セルを積層する毎に、冷媒の通過する冷媒流路を設けても良い。

#### 【００１７】

電解質層２１は、水素透過性金属層２７と、電解質部２８とを備えている。水素透過性金属層２７は、水素透過性を有する金属によって形成される緻密な層である。水素透過性

金属層 27 は、例えば、パラジウム (Pd) または Pd 合金により形成することができる。あるいは、バナジウム (V) 等の 5 族金属 (V の他、ニオブ、タンタル等) または 5 族金属の合金を基材として、少なくともその一方の面 (ガス拡散電極 22 と接する面) に Pd や Pd 合金層を形成した多層膜とすることができる。水素透過性金属層 27 において、少なくともガス拡散電極 22 と接する側の表面に、Pd (あるいは Pd 合金) を含有する層を配設することで、水素透過性金属層 27 を水素が透過する際に水素分子を解離させる活性を確保している。電解質部 28 は、多孔質担体と、この多孔質担体の細孔内に担持される電解質とを備える。本実施例では、多孔質担体として共晶分解シリカを用いており、電解質として硫酸水素セシウム ( $\text{CsHSO}_4$ ) を用いている。 $\text{CsHSO}_4$  は、プロトン伝導性を有する固体酸である。電解質層 21 の詳しい構成および電解質層 21 を形成するための工程は、本発明の要部に対応するものであり、後に詳述する。

#### 【0018】

ガス拡散電極 22, 23 は、ガス透過性および導電性を有する部材であり、電解質層 21 と接する側の表面に、電気化学反応を促進する触媒 (本実施例では白金触媒) を担持している (図示せず)。ガス拡散電極 22, 23 は、単セル内燃料ガス流路 30 あるいは単セル内酸化ガス流路 32 を通過するガスを拡散させると共に、上記白金触媒とガスセパレータとの間に介在して集電を行なう。本実施例では、ガス拡散電極 22, 23 をカーボンクロスにより形成しているが、カーボンフェルトやカーボンペーパーなどの他種の炭素部材や、発泡金属や金属メッシュなどの金属部材を用いることも可能である。なお、本実施例では、ガス拡散電極 22, 23 はいずれも、電解質層 21 と接する面に触媒を担持しているが、ガス拡散電極 22 と電解質層 21 (水素透過性金属層 27) との間には、触媒を設けないこととしても良い。既述したように、水素透過性金属層 27 の表面は、水素分子を解離させる活性を有するため、ガス拡散電極 22 上の触媒担持を省略することができる。

#### 【0019】

ガスセパレータ 24, 25 は、導電性材料で形成されたガス不透過な部材である。ガスセパレータ 24, 25 の表面には、既述した単セル内燃料ガス流路 30 や単セル内酸化ガス流路 32 を形成するための所定の凹凸形状が形成されている。本実施例では、ガスセパレータ 24, 25 としてプレス成形したカーボン薄板を用いているが、ステンレス鋼等により形成された金属部材を用いることも可能である。

#### 【0020】

燃料電池に供給される燃料ガスとしては、炭化水素系燃料を改質して得られる水素リッチガスを用いても良いし、純度の高い水素ガスを用いても良い。また、燃料電池に供給される酸化ガスとしては、例えば空気を用いることができる。

#### 【0021】

### B. 製造方法:

以下に、単セル 20 の製造工程を説明する。以下、電解質層 21 をガス拡散電極 22, 23 で挟持した構造を、MEA (Membrane Electrode Assembly) と呼ぶ。図 2 は、MEA の製造工程を表わす説明図である。

#### 【0022】

MEA を作成する際には、まず、水素透過性金属層 27 を用意する (ステップ S100)。本実施例では、水素透過性金属層 27 として、ガドリニウム (Gd) を原子百分率で 8% 含有する Pd 合金から成り、厚さ  $40\text{ }\mu\text{m}$  の金属箔を用意している。

#### 【0023】

次に、ステップ S100 で用意した水素透過性金属層 27 上に、多孔質層を形成する (ステップ S110)。既述したように、本実施例では、共晶分解シリカによって多孔質層を形成している。共晶分解シリカの層を形成するには、まず、スパッタ法により、酸化鉄 ( $\text{FeO}$ ) と酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) とが 7:3 の割合で混合された混合物をターゲットとして、水素透過性金属層 27 上に成膜する。次に、上記混合物を成膜した水素透過性金属層 27 を、空气中  $600^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成して、 $\text{FeO}$  と酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$  とを共晶化する。その後、上記共晶化した混合物の膜を 15% 塩酸水溶液を用いてエッチングして酸

化鉄部分を除去し、共晶分解シリカから成る多孔質層を完成する。このように形成した多孔質層は、層を厚み方向に貫通する貫通孔が規則的に配置された構造を有している。

#### 【0024】

多孔質層を形成すると、次に、多孔質層の細孔内に、電解質である $\text{CsHSO}_4$ を担持させる（ステップS120）。具体的には、多孔質担体を形成した水素透過性金属層27を、 $\text{CsHSO}_4$ 水溶液（50wt%）に浸漬し、真空中で5分間放置して、細孔内に $\text{CsHSO}_4$ 水溶液を導入する。その後、空气中で90℃2時間乾燥させて、細孔内に $\text{CsHSO}_4$ を担持させ、電解質部28を形成する。これにより、水素透過性金属層27と電解質部28とから成る電解質層21が完成する。

#### 【0025】

その後、電解質層21を挟持するように、触媒を担持する面を電解質層21側に向けてガス拡散電極22、23を配設して（ステップS130）、MEAを完成する。具体的には、表面に白金を担持させたカーボン粉末を含有するペーストを2枚のカーボクロス上に塗布し、塗布面がそれぞれ電解質層21側を向くように、2枚のカーボクロスを用いて電解質層21を挟み込み150℃、1ton/cm<sup>2</sup>の条件で5分間ホットプレスを行ない、各部材を互いに圧着させる。

#### 【0026】

燃料電池を組み立てる際には、図2に従って作製したMEAを挟持するようにガスセパレータ24、25を配設して単セル20を形成し、さらにこの単セル20を所定数積層する。

#### 【0027】

以上のように構成された本実施例の燃料電池の製造方法によれば、電解質層において、内部に電解質を担持するための多孔質層を、水素透過性金属層27上に設けるため、電解質層を介した燃料ガスと酸化ガスのクロスリークを、水素透過性金属層27によって防止できる。したがって、電解質の層をより薄くすることが可能となり、電解質の層を薄くすることにより、電池性能を向上させることができる。

#### 【0028】

このように、電解質の層を薄くして電解質層の抵抗を低減することは、より低い温度で燃料電池の運転を行なうことが可能となるという効果をもたらす。特に、電解質として、 $\text{CsHSO}_4$ のような固体酸を用いる場合には、固体酸化物型燃料電池で電解質として従来用いられてきたセラミックスイオン伝導体に比べて、より低い温度でより高いイオン伝導率を得ることが可能となる。したがって、電解質として $\text{CsHSO}_4$ のような固体酸を用いることで、従来の固体酸化物型燃料電池に比べて、より低い温度（例えば150～400℃）での運転が可能となる。このようなより低い温度で運転可能となることにより、燃料電池の起動時間を短縮可能となる効果が得られる。さらに、高温条件下で運転される燃料電池に比べて、構成部材に要求される耐熱性の度合いが低くなるため、材料選択の自由度が増し、コスト削減が可能となる。また、150～400℃という燃料電池の温度範囲は、メタノール、エタノールあるいはジメチルエーテル（DME）等の比較的低温で改質反応が進行する炭化水素系燃料の改質反応の温度に近い。そのため、これらの炭化水素系燃料を改質燃料として用いる場合には、得られる改質ガスを特別な温度調節を行なうことなく燃料ガスとして燃料電池に供給することが可能となり、燃料電池に燃料ガスを供給するシステム構成を簡素化することができる。

#### 【0029】

また、固体酸は、水に溶解しやすいという性質を有しているが、本実施例の燃料電池では、固体酸と単セル内燃料ガス流路との間に緻密な水素透過性金属層27が介在するため、燃料ガス流路内の水分による電解質の溶解を防止することができる。なお、固体酸は、燃料電池の運転温度と常温との間で大きく体積変化するという性質を有するが、多孔質担体の細孔内に担持することにより、固体酸を電解質として用いる場合に、電解質の体積変化に起因する燃料電池の耐久性の低下を防止可能となる。

#### 【0030】



### C. 第2実施例：

以下に、第2実施例の燃料電池の製造工程を説明する。第2実施例の燃料電池は、第1実施例の燃料電池と同様の構造を有しており、電解質層21の構成材料だけが異なっている。そのため、図2に基づいて、MEAの製造工程についてのみ説明する。なお、第1実施例と共通する部分については同じ参照番号を付して説明を省略する。

#### 【0031】

MEAを作成する際には、まず、水素透過性金属層27を用意する（ステップS100）。本実施例では、水素透過性金属層27として、銀（Ag）を原子百分率で23%含有するPd合金から成り、厚さ40 $\mu$ mの金属箔を用意している。

#### 【0032】

次に、ステップS100で用意した水素透過性金属層27上に、多孔質層を形成する（ステップS110）。本実施例では、多孔質層は、陽極酸化アルミナによって形成している。陽極酸化アルミナの層を形成するには、まず、スパッタ法により、厚さ5 $\mu$ mのアルミニウム膜を水素透過性金属層27上に成膜する。次に、上記アルミニウム膜を陽極酸化して、アルミニウム膜から、厚み方向に貫通する貫通孔が規則的に配置された構造を有する酸化アルミニウム層を形成する。酸化アルミニウム層の厚さおよび貫通孔深さは、陽極酸化処理の時間により調節可能であるが、本実施例では、アルミニウム膜全体が酸化されて、膜厚全体にわたって貫通孔が形成されるように陽極酸化処理を行なっている。陽極酸化の後、上記酸化アルミニウム層をリン酸・クロム酸混合溶液でエッチングして上記貫通孔を拡大し、多孔質層を完成する。

#### 【0033】

多孔質層を形成すると、次に、多孔質層の細孔内に、電解質であるリン酸二水素セシウム（CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>）を担持させる（ステップS120）。具体的には、多孔質担体を形成した水素透過性金属層27を、CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>水溶液（20wt%）に浸漬し、真空中で5分間放置して細孔内にCsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>水溶液を導入し、その後、空気中で90℃2時間乾燥させる。この浸漬と乾燥の工程を3回繰り返して、細孔内にCsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を担持させ、電解質部28を形成する。これにより、水素透過性金属層27と電解質部28とから成る電解質層21が完成される。

#### 【0034】

その後、第1実施例と同様に、ステップS130を行なってMEAを完成する。その際、本実施例では、カーボンクロスと貼り合わせるための電解質層21の面上に、予めCsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>水溶液を滴下して、ホットプレスを行なっている。上記MEAを挟持するようにガスセパレータ24、25をさらに配設して単セル20を形成し、この単セル20を所定数積層して燃料電池を組み立てる。以上のように構成された第2実施例の燃料電池も、第1実施例と同様の効果を奏する。

#### 【0035】

### D. 第3実施例：

以下に、第3実施例の燃料電池の製造工程を説明する。第3実施例の燃料電池は、第1実施例の燃料電池と同様の構造を有しており、電解質層21の構成材料だけが異なっている。そのため、図2に基づいて、MEAの製造工程についてのみ説明する。なお、第1実施例と共通する部分については同じ参照番号を付して説明を省略する。

#### 【0036】

MEAを作成する際には、まず、水素透過性金属層27を用意する（ステップS100）。本実施例では、ニッケル（Ni）を原子百分率で8%含有するV合金箔を作製し、このV合金箔の両側に、無電解めっきにより0.3 $\mu$ mの厚さでPd層を形成したPd/V-Ni/Pd三層膜を、水素透過性金属層27として用意している。

#### 【0037】

次に、ステップS100で用意した水素透過性金属層27上に、多孔質層を形成する（ステップS110）。本実施例では、多孔質層は、ホウケイ酸系多孔質ガラスによって形成している。ホウケイ酸系多孔質ガラスの層を形成するには、まず、スパッタ法により、

厚さ  $10\ \mu\text{m}$  のホウケイ酸ガラス ( $\text{SiO}_2 = 67.4\%$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 25.7\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O} = 6.9\%$ ) の膜を水素透過性金属層 27 上に成膜する。次に、上記ホウケイ酸ガラス膜を  $650^\circ\text{C}$  で 3 時間焼成して相分離させた後、熱酸でエッチングして、 $\text{SiO}_2$  の割合が 96% 以上であるホウケイ酸系多孔質ガラスの層を形成することで、多孔質層を完成する。

#### 【0038】

多孔質層を形成すると、次に、多孔質層の細孔内に、電解質である硫酸水素カリウム ( $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ) を担持させる (ステップ S120)。具体的には、多孔質担体を形成した水素透過性金属層 27 を、 $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  水溶液 (30 wt%) に浸漬し、真空中で 5 分間放置して細孔内に  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  水溶液を導入する。その後、空気中で  $90^\circ\text{C}$  2 時間乾燥させる。その後、空気中で  $90^\circ\text{C}$  2 時間乾燥させて、細孔内に  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  を担持させ、電解質部 28 を形成する。これにより、水素透過性金属層 27 と電解質部 28 とから成る電解質層 21 が完成される。

#### 【0039】

その後、第 1 実施例と同様に、ステップ S130 を行なって MEA を完成し、この MEA を挟持するようにガスセパレータ 24、25 を配設して単セル 20 を形成し、さらにこの単セル 20 を所定数積層して燃料電池を組み立てる。以上のように構成された第 3 実施例の燃料電池も、第 1 実施例と同様の効果を奏する。

#### 【0040】

なお、第 3 実施例で多孔質層として用いているホウケイ酸系多孔質ガラスは、第 1 あるいは第 2 実施例で用いた多孔質層のように、規則的に形成される貫通細孔ではなく、ランダムに形成される細孔を有する。このような場合であっても、全体として多孔質層の厚み方向に連続する細孔が形成されているため、細孔内に担持させる固体酸によって、膜厚方向に連続するプロトン伝導性が確保される。

#### 【0041】

E. 変形例：

なお、この発明は上記の実施例や実施形態に限られるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の態様において実施することが可能であり、例えば次のような変形も可能である。

#### 【0042】

E1. 変形例 1：

第 1 ないし第 3 実施例のステップ S120 で、電解質を含有する溶液中に多孔質層を浸漬した後に乾燥させる工程を繰り返す回数は、用いる電解質溶液の濃度に応じて適宜設定すればよい。多孔質層が有する細孔内において、電解質が、多孔質層の厚み方向にわたって連続して担持され、多孔質層の一方の面側から他方の面側へと電解質内をプロトンが移動可能となる電解質部 28 が形成されればよい。

#### 【0043】

E2. 変形例 2：

第 2 実施例のステップ S130 において、ガス拡散層とのホットプレスに先立って電解質層 21 上に電解質溶液を滴下しているが、この工程の要不要は、用いる電解質 (固体酸) の種類やホットプレスの条件に応じて決定すればよい。電解質層 21 上へ電解質溶液を滴下する工程は、ガス拡散電極 23 上に担持された触媒と電解質との接触を確保するためのものであり、触媒と電解質との接触を確保することで、電気化学反応の際には、ガス拡散電極 23 上の触媒に対してスムーズにプロトンを供給可能となる。用いる電解質 (固体酸) の融点と、ホットプレスの温度によって、充填した固体酸の表面近傍の一部がホットプレス時に熔融可能である場合には、電解質層 21 上へ電解質溶液を滴下する工程を省略することができる。ホットプレスの温度や圧力および時間などの条件は、固体酸の融点や各部材間の接着し易さ等に応じて適宜設定すればよい。

#### 【0044】

E3. 変形例 3：

第1ないし第3実施例では、水素透過性金属層27を構成する金属と、多孔質層を構成する多孔質材料と、電解質との組み合わせをそれぞれ異ならせているが、これらの水素透過性金属や多孔質材料や電解質は、任意に選択して種々の組み合わせが可能である。

#### 【0045】

#### E4．変形例4：

第1ないし第3実施例では、電解質層21において水素透過性金属層27はアノード側に配設されているが、アノード側の配置とカソード側の配置とを入れ替えることとしても良い。すなわち、水素透過性金属層27がカソード側、電解質部28がアノード側となるように電解質層21を配設しても良い。

#### 【0046】

#### E5．変形例5：

第1ないし第3実施例では、多孔質層の細孔内に担持させる電解質として固体酸を用いたが、異なる種類の無機質電解質を担持させることとしても良い。例えば、液状の酸を、プロトン伝導性電解質として用い、多孔質層の細孔内に充填することとしても良い。燃料電池用電解質層の作製時に液状である電解質であれば、実施例の固体酸に代えて用い、本発明の燃料電池用電解質層の製造方法を適用することができる。液状の酸としては、例えば、硫酸、リン酸、過塩素酸水溶液や、ホウ酸水溶液が挙げられる。このように発電時に液状である酸を電解質として用いる場合には、発電中における液状電解質の多孔質層からの漏れ出しを、緻密な基材により抑えることができる。

#### 【0047】

#### E6．変形例6：

また、電解質として、酸化物イオン伝導性を有する電解質を用いることも可能である。酸化物イオン伝導性を有する電解質としては、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）などのジルコニア系酸化物イオン伝導体や、ペロブスカイト型構造を有する酸化物イオン伝導体など、種々のセラミックス酸化物イオン伝導体を用いることができる。この場合には、電解質を担持する多孔質層を形成するための緻密な基材として、水素透過性金属層に代えて、酸素透過性を有する緻密層を用いればよい。すなわち、基材上の多孔質層に担持させる電解質として、基材を透過して電気化学反応に供されるガス（水素または酸素）の構成元素のイオン（上記ガスが水素の場合はプロトン、上記ガスが酸素の場合は酸化物イオン）の伝導性を有する電解質を用いることで、良好に動作する燃料電池を得ることができる。酸素透過性を有する緻密層は、例えば、 $\text{Ag}$ から成る金属箔、あるいは $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ から成る焼結体によって形成することができる。

#### 【0048】

上記酸素透過性を有する緻密層上に、実施例と同様の多孔質層を形成し、多孔質層の細孔内に、上記酸化物イオン伝導性を有する電解質を担持させればよい。担持の方法は、ゾルゲル法、あるいはポリマー前駆体法により、上記電解質の前駆体を含有する液を作製し、この前駆体含有液を多孔質層に含浸させて細孔内に前駆体含有液を導入し、その後焼成を行なって、細孔内に導入した前駆体から所望の電解質を形成すればよい。

#### 【0049】

#### E7．変形例7：

また、電解質を内部に担持させる多孔質層は、構成成分に化学的な修飾を施して、多孔質担体自身にある程度のイオン伝導性（内部に担持する電解質と同様のイオン伝導性）を付与した材料によって形成することも可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0050】

【図1】単セル20の構成の概略を表わす断面模式図である。

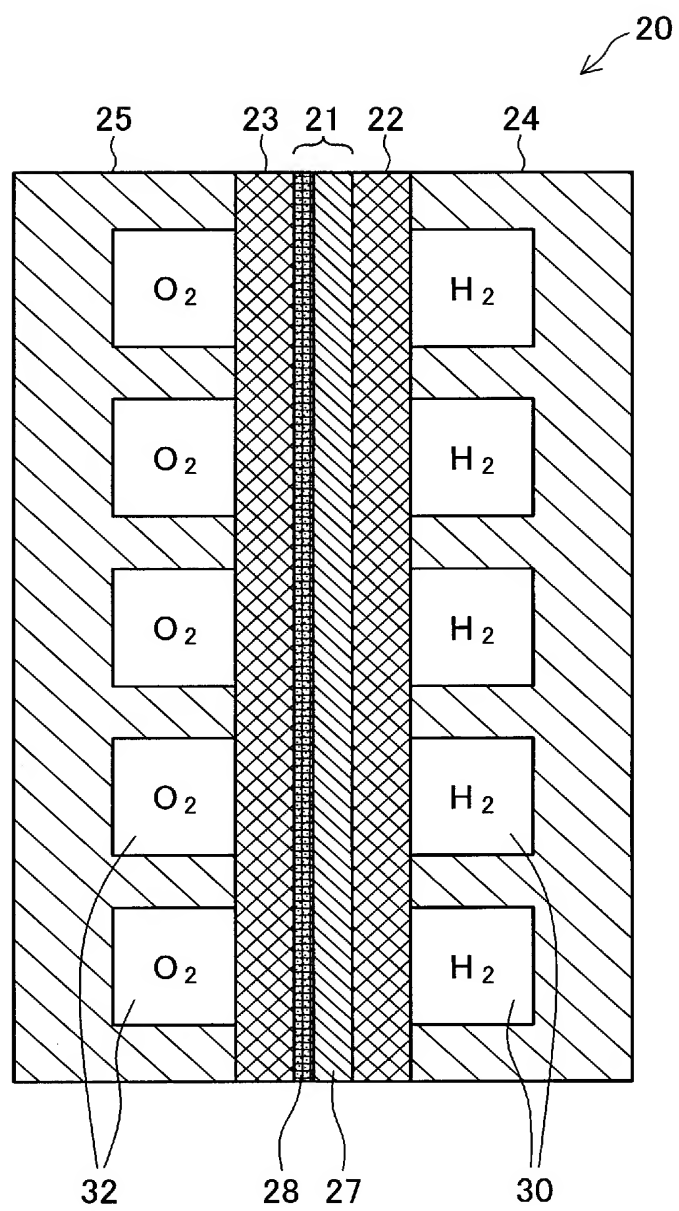
【図2】MEAの製造工程を表わす説明図である。

#### 【符号の説明】

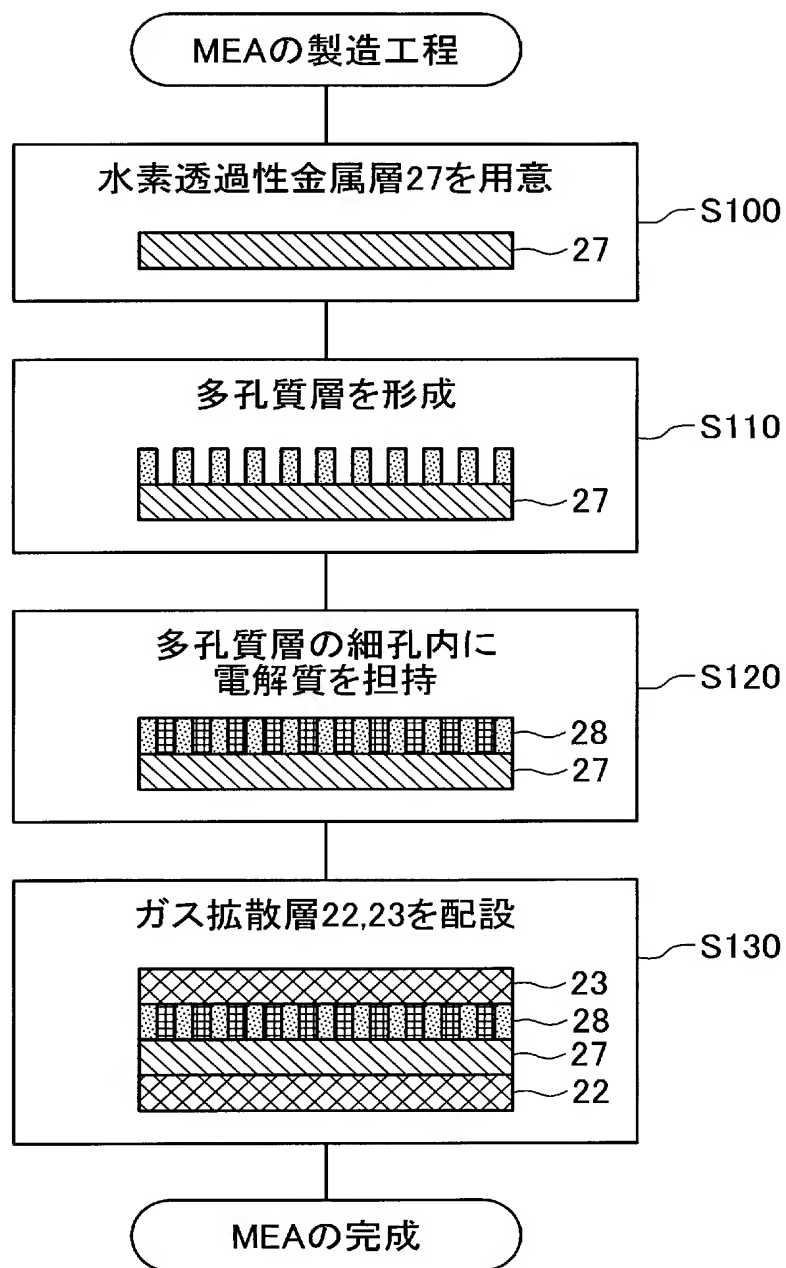
#### 【0051】

20…単セル

- 2 1 … 電解質層
- 2 2 , 2 3 … ガス拡散電極
- 2 4 , 2 5 … ガスセパレータ
- 2 7 … 水素透過性金属層
- 2 8 … 電解質部
- 3 0 … 単セル内燃料ガス流路
- 3 2 … 単セル内酸化ガス流路



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 多孔質担体の細孔内に電解質を担持させた電解質層を有する燃料電池において、電解質層のガス不透過性を確保しつつ、電解質層の薄型化を図る。

【解決手段】

電気化学反応に供されるガスを透過させる緻密な基材である水素透過性金属層 27 と、水素透過性金属層 27 上に形成された多孔質層と、多孔質層が有する細孔内に担持された無機質の電解質とを備える燃料電池用電解質層を用いて、燃料電池を製造する。

【選択図】 図 2

## 出願人履歴

0 0 0 0 0 3 2 0 7

19900827

新規登録

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

トヨタ自動車株式会社